

jp11106392/pn

L1 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2003 JPO on STN
ACCESSION NUMBER: 1999-106392 JAPIO
TITLE: PRODUCTION OF RACEMIC ANSAMETALLOCENE COMPLEX
INVENTOR: SUELING CARSTEN DR; HUETTENHOFER MARIO; BRINTZINGER
HANS-HERBERT; SCHAPER FRANK
PATENT ASSIGNEE(S): BASF AG
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC

JP 11106392	A	19990420	Heisei	C07F017-00

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 1998-204061 19980717
ORIGINAL: JP10204061 Heisei
PRIORITY APPLN. INFO.: DE 1997-19730880 19970718
SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined
Applications, Vol. 1999

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C07F017-00
SECONDARY: C08F004-642

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject complex useful as a catalyst for olefin polymerization or a component for a catalytic composition, containing no mesoisomer, by reacting a specific new tin compound with a transition metal halide, etc.

SOLUTION: A new tin compound of formula I [R<SP>1</SP> to R<SP>8</SP> are each H, a 1-10C alkyl, a 6-15C aryl, a Si(R<SP>11</SP>)<SB>3</SB> (R<SP>11</SP> is a 1-10C alkyl, a 6-15C aryl, a 3-10C cycloalkyl, etc.), etc.; R<SP>9</SP> is a group of formula II (R<SP>12</SP> and R<SP>13</SP> are each H, a halogen; a 1-10C alkyl, a 6-10C aryl, etc.; M<SP>1</SP> is Si or Ge), etc.], [e.g. rac-4,4'-spirobis(8-sila-4-stanna-indacene), etc.], is reacted with a transition metal compound of the formula MX. [M is titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium or tantalum; X is a halogen or OR<SP>10</SP> (R<SP>10</SP> is a 1-10C alkyl, a 6-15C aryl, etc.); (n) is an integer of 3-5] to give the objective racemic ansametallocene complex of formula III (X is a halogen, a 1-10C alkyl, a 6-15C aryl or OR<SP>10</SP>).

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-106392

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月20日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 7 F 17/00

C 0 7 F 17/00

C 0 8 F 4/642

C 0 8 F 4/642

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平10-204061

(22) 出願日 平成10年(1998) 7月17日

(31) 優先権主張番号 1 9 7 3 0 8 8 0 . 5

(32) 優先日 1997年 7月18日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 590001212

ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ
フトドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー
フェン カールーポッシューストラーセ
38

(72) 発明者 カルステン、ズュリング

ドイツ、67227、フランケンタール、アル
ブレヒト-デュラー-リング、20ツェー

(72) 発明者 マリオ、ヒュッテンホーファー

ドイツ、78464、コンスタンツ、ガーベル
スベルガー、シュトラーセ、13

(74) 代理人 弁理士 田代 丞治 (外 1 名)

最終頁に続く

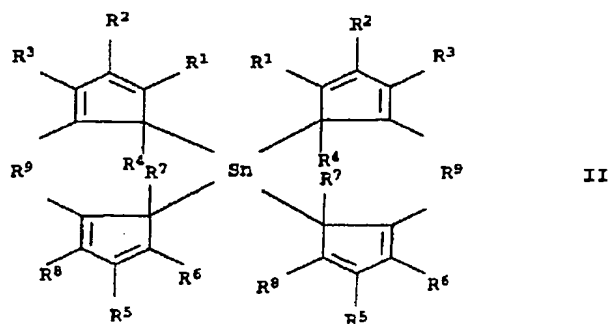
(54) 【発明の名称】 ラセミ性アンサーメタロセン錯体の製造方法

(57) 【要約】

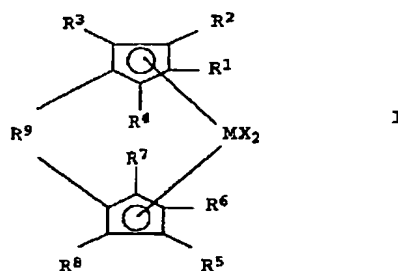
【課題】 実質的に (NMR 測定精度 メソ形異性体を含まない、ラセミ性アンサーメタロセン錯体の選択的製造方法、および遷移金属ハロゲン化合物に対して少量で反応させることができ、これにより上記錯体を製造し得る錫化合物を見出し、提供すること。

【解決手段】 式 I I

【化 1】



【化 2】



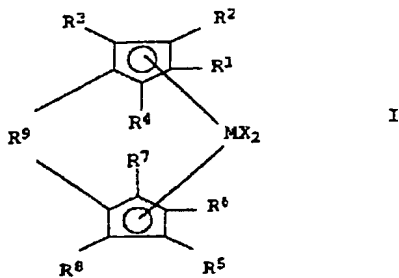
のラセミ性アンサーメタロセン錯体を製造する方法、および上記錫化合物 I I。

の新規な錫化合物を、式 MX_n の遷移金属化合物と反応させることにより、式 I

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下式I

【化1】



で表わされ、かつ式中のMがチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルを意味し、

Xが弗素、塩素、臭素、沃素、水素、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{16}$ アリールまたは $-OR^{10}$ を意味し、

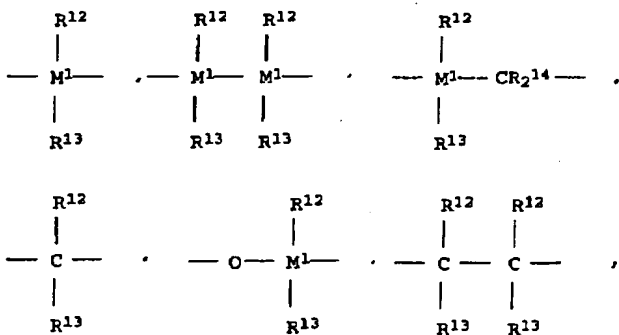
この R^{10} が $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{16}$ アリール、それぞれアルキル基部分に1から10個の、アリール基部分に6から20個の炭素原子を有する、アルキルアリール、アリールアルキル、フルオロアルキルまたはフル

オロアリールであり、
式中の R^1 から R^8 が、水素、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、置換基として $C_1 - C_{10}$ アルキルを持ってもよい5から7員のシクロアルキル、 $C_6 - C_{16}$ アリールもしくはアリールアルキル、(これらの隣接する2個の基が合体して炭素原子数4から15の環式基を形成してもよい)またはSi(R^{11})₃を意味し、

この R^{11} が $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{16}$ アリールまたは $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルであり、

式中の R^9 が

【化2】



$= BR^{12}$, $= AlR^{12}$, $-Ge-$, $-O-$, $-S-$, $= SO$,
 $= SO_2$, $= NR^{12}$, $= CO$, $= PR^{12}$ 又は $= P(O)R^{12}$

を意味し、

上記 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 - C_{10}$ アルキル基、 $C_1 - C_{10}$ フルオロアルキル基、 $C_6 - C_{16}$ フルオロアリール基、 $C_6 - C_{16}$ アリール基、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ基、 $C_2 - C_{10}$ アルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル基ま

50

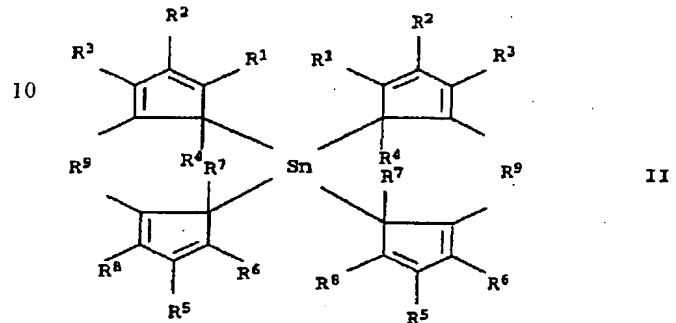
2

たは $C_7 - C_{40}$ アルキルアリール基を意味するが、 R^{12} と R^{13} または R^{12} と R^{14} が、それぞれこれらを結合している酸素と共に環を形成してもよく、

上記 M^1 が珪素またはゲルマニウムである場合のラセミ性アンサーメタロセン錯体を製造するために、

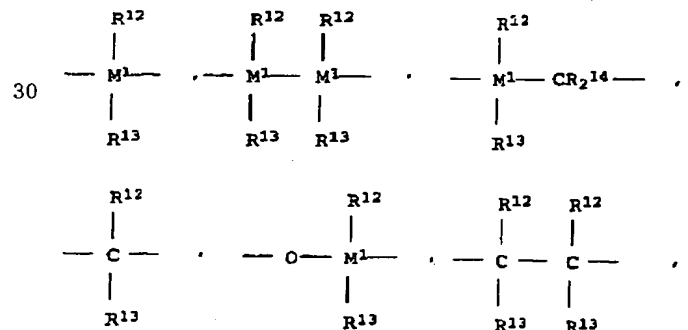
下式I I

【化3】



で表わされ、かつ式中の R^1 から R^8 が水素、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、置換基として $C_1 - C_{10}$ アルキルを持ってもよい5から7員のシクロアルキル、 $C_6 - C_{16}$ アリールもしくはアリールアルキル、(これらの隣接する2個の基が合体して炭素原子数4から15の環式基を形成してもよい)またはSi(R^{11})₃を意味し、
この R^{11} が $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{16}$ アリールまたは $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルであり、
式中の R^9 が

【化4】



$= BR^{12}$, $= AlR^{12}$, $-Ge-$, $-O-$, $-S-$, $= SO$,
 $= SO_2$, $= NR^{12}$, $= CO$, $= PR^{12}$ 又は $= P(O)R^{12}$

を意味し、

上記 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 - C_{10}$ アルキル基、 $C_1 - C_{10}$ フルオロアルキル基、 $C_6 - C_{16}$ フルオロアリール基、 $C_6 - C_{16}$ アリール基、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ基、 $C_2 - C_{10}$ アルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル基または $C_7 - C_{40}$ アルキルアリール基を意味するが、 R^{12} と R^{13} または R^{12} と R^{14} が、それぞれこれらを結合している酸素と共に環を形成してもよく、

上記 M^1 が珪素またはゲルマニウムである場合の錫化合

物を、

式MX_nで表わされ、かつMがチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルを意味し、

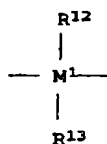
Xが弗素、塩素、臭素、沃素または-OR¹⁰を意味し、このR¹⁰がC₁-C₁₀アルキル、C₆-C₁₅アリール、それぞれアルキル基部分に1から10個の、アリール基部分に6から20個の炭素原子を有するアルキルアリール、アリールアルキル、フルオロアルキルまたはフルオロアリールを意味し、

nが3から5の整数を意味する場合の遷移金属化合物と反応させることを特徴とする上記メタロセン錯体Iの製造方法。

【請求項2】 上記置換基R²とR⁶が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれC₁-C₁₀アルキル、5から7員のシクロアルキル（置換基としてC₁-C₁₀アルキルを持ってもよい）、C₆-C₁₅アリールもしくはアリールアルキルまたはSi(R¹¹)₃（このR¹¹はC₁-C₁₀アルキル、C₆-C₁₅アリールまたはC₃-C₁₀シクロアルキルである）を意味することを特徴とする、請求項(1)の方法。

【請求項3】 上記R⁹が

【化5】



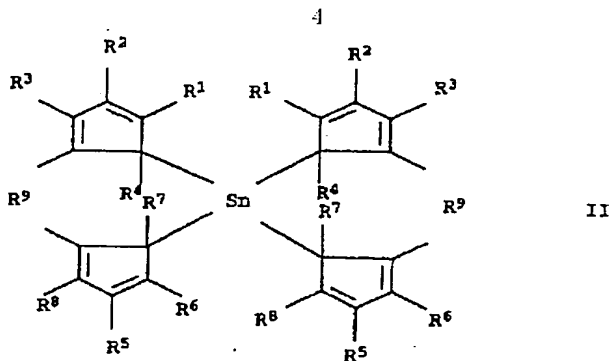
を意味し、これらR¹²、R¹³が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、C₁-C₁₀アルキル基、C₁-C₁₀フルオロアルキル基、C₆-C₁₀フルオロアリール基、C₆-C₁₀アリール基、C₁-C₁₀アルコキシ基、C₂-C₁₀アルケニル基、C₇-C₄₀アリールアルキル基、C₈-C₄₀アリールアルケニル基またはC₇-C₄₀アルキルアリール基を意味するが、R¹²とR¹³がこれらを結合している炭素原子と共に環を形成してもよく、M¹が珪素を意味することを特徴とする、請求項(1)または(2)の方法。

【請求項4】 錫化合物IIがラセミ形態であることを特徴とする、請求項(1)から(3)のいずれかの方法。

【請求項5】 下式II

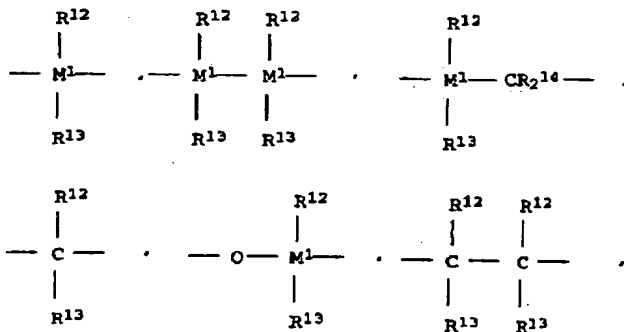
【化6】

10



で表わされ、かつ式中のR¹からR⁶が水素、C₁-C₁₀アルキル、置換基としてC₁-C₁₀アルキルを持ってもよい5から7員のシクロアルキル、C₆-C₁₅アリールもしくはアリールアルキル、（これらの隣接する2個の基が合体して炭素原子数4から15の環式基を形成してもよい）またはSi(R¹¹)₃を意味し、このR¹¹がC₁-C₁₀アルキル、C₆-C₁₅アリールまたはC₃-C₁₀シクロアルキルであり、式中のR⁹が

【化7】



= BR¹², = AlR¹², -Ge-, -O-, -S-, = SO,
= SO₂, = NR¹², = CO, = PR¹² 又は = P(O)R¹²

を意味し、

上記R¹²、R¹³、R¹⁴が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、C₁-C₁₀アルキル基、C₁-C₁₀フルオロアルキル基、C₆-C₁₀フルオロアリール基、C₆-C₁₀アリール基、C₁-C₁₀アルコキシ基、C₂-C₁₀アルケニル基、C₇-C₄₀アリールアルキル基、C₈-C₄₀アリールアルケニル基またはC₇-C₄₀アルキルアリール基を意味するが、R¹²とR¹³またはR¹²とR¹⁴が、それぞれこれらを結合している酸素と共に環を形成してもよく、

上記M¹が珪素またはゲルマニウムである場合の錫化合物II。

【請求項6】 上記置換基R²とR⁶が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれC₁-C₁₀アルキル、5から7員のシクロアルキル（置換基としてC₁-C₁₀アルキルを持ってもよい）、C₆-C₁₅アリールもしくはアリールアルキルまたはSi(R¹¹)₃（このR¹¹は

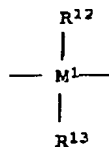
50

5

$C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリールまたは $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルである)を意味することを特徴とする、請求項(5)の錫化合物I I。

【請求項7】 上記 R^{12} が

【化8】

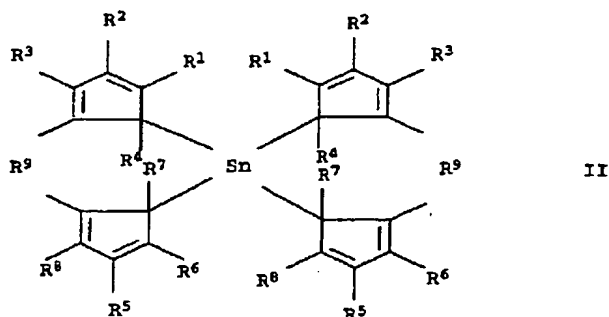


を意味し、これら R^{12} 、 R^{13} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 - C_{10}$ アルキル基、 $C_1 - C_{10}$ フルオロアルキル基、 $C_6 - C_{10}$ フルオロアリール基、 $C_6 - C_{10}$ アリール基、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ基、 $C_2 - C_{10}$ アルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル基または $C_7 - C_{40}$ アルキルアリール基を意味するが、 R^{12} と R^{13} がこれらを結合している炭素原子と共に環を形成してもよく、 M^1 が珪素を意味することを特徴とする、請求項(5)または(6)の錫化合物I I。

【請求項8】 ラセミ形態であることを特徴とする、請求項(5)から(7)のいずれかの錫化合物。

【請求項9】 下式I I

【化9】



II

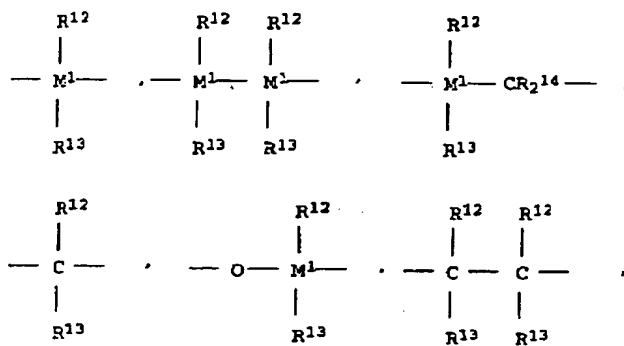
30

で表わされ、かつ式中の R^1 から R^9 が水素、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、置換基として $C_1 - C_{10}$ アルキルを持ってもよい5から7員のシクロアルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリールもしくはアリールアルキル、(これらの隣接する2個の基が合体して炭素原子数4から15の環式基を形成してもよい) $Si(R^{11})_3$ を意味し、この R^{11} が $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリールまたは $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルであり、

式中の R^9 が

【化10】

6



10

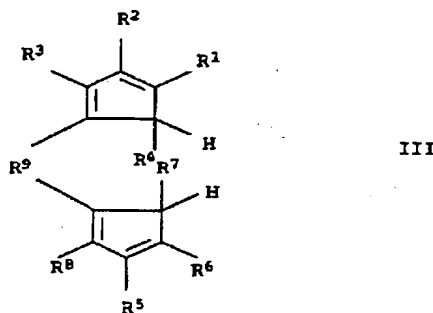
$= BR^{12}$, $= AlR^{12}$, $= Ge-$, $= O-$, $= S-$, $= SO$,
 $= SO_2$, $= NR^{12}$, $= CO$, $= PR^{12}$ 又は $= P(O)R^{12}$

を意味し、

上記 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 - C_{10}$ アルキル基、 $C_1 - C_{10}$ フルオロアルキル基、 $C_6 - C_{10}$ フルオロアリール基、 $C_6 - C_{10}$ アリール基、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ基、 $C_2 - C_{10}$ アルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル基または $C_7 - C_{40}$ アルキルアリール基を意味するが、 R^{12} と R^{13} または R^{12} と R^{14} が、それぞれこれらを結合している酸素と共に環を形成してもよく、

上記 M^1 が珪素またはゲルマニウムである場合の錫化合物を製造するために、下式I I I

【化11】



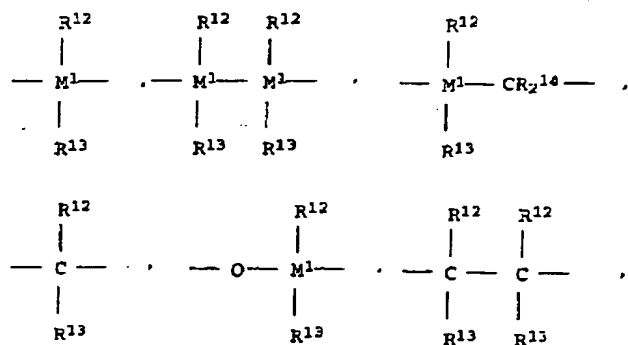
III

40

で表わされ、かつ式中の R^1 から R^9 が水素、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、置換基として $C_1 - C_{10}$ アルキルを持ってもよい5から7員のシクロアルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリールもしくはアリールアルキル、(これらの隣接する2個の基が合体して炭素原子数4から15の環式基を形成してもよい)または $Si(R^{11})_3$ を意味し、この R^{11} が $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリールまたは $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルであり、

式中の R^9 が

【化12】



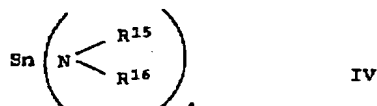
$= \text{BR}^{12}, = \text{AlR}^{12}, -\text{Ge}-, -\text{O}-, -\text{S}-, = \text{SO},$
 $= \text{SO}_2, = \text{NR}^{12}, = \text{CO}, = \text{PR}^{12}$ 又は $= \text{P(O)R}^{12}$

を意味し、

上記 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ アルキル基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ フルオロアルキル基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ フルオロアリール基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ アリール基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ アルコキシ基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ アルケニル基、 $\text{C}_7 - \text{C}_{40}$ アリールアルキル基、 $\text{C}_8 - \text{C}_{40}$ アリールアルケニル基または $\text{C}_7 - \text{C}_{40}$ アルキルアリール基を意味するが、 R^{12} と R^{13} または R^{12} と R^{14} が、それぞれこれらを結合している酸素と共に環を形成してもよく、

上記 M^1 が珪素またはゲルマニウムである場合の、ブリッジされたシクロペンタジエン誘導体を、下式I V

【化13】



で表わされ、かつ式中の R^{15} 、 R^{16} が相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ アルキル、 $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ シクロアルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ フルオロアルキル、 $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ フルオロアリール、 $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ アリール、 $\text{C}_7 - \text{C}_{40}$ アリールアルキルまたは $\text{C}_7 - \text{C}_{40}$ アルキルアリールを意味する場合の錫テトラアミドと反応させることを特徴とする、錫化合物I Iの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明はラセミ性の、アンサーメタロセン錯体Iの製造方法、この製造方法の出発材料を成る新規の錯化合物I Iおよびこの化合物I Iの製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】立体特異性オレフィン重合は別として、エナンチオ選択有機合成反応は、元素周期表I V族遷移金属のキラルアンサーメタロセン錯体を使用するという興味ある機会を増大させつつある。ここで言及し得る例としては、プロキラル基体、例えばJ. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 4911-4914におけるR. ウエイマス、P. ビーノの報文に記載されている

プロキラルオレフィン、WO 92/9545公報に記載されているプロキラルケトン、イミン、オキシムのエナンチオ選択水素添加反応が挙げられる。

【0003】さらに他の例として、Angew. Chem. 101 (1989) 1304-1306におけるW. カミンスキーらの報文に記載されているような、エナンチオ選択オリゴマー反応による、またはJ. Chem. Soc. 113 (1991) 6270-6271におけるR. ウエイマス、G. コーテスの報文に記載されているような、エナンチオ選択環化重合反応による光学的活性アルケンの製造も挙げられる。

【0004】上述のメタロセン錯体の用途においては、ラセミ形態の、すなわちメソ化合物を持たないラセミ形のアンサーメタロセン錯体の使用が必要とされる。従来技術によるメタロセン合成で得られるジアステレオマー混合物、すなわち偏左右異性体混合物（ラセミ形およびメソ形）の場合には、まずメソ形が分離、除去されねばならない。メソ形は廃棄されねばならないので、ラセミ性アンサーメタロセン錯体の収率は低い。

【0005】欧州特願公開669340号公報には、有機錫ハロゲン化物を使用して、ブリッジされた立体剛性メタロセン錯体の製造方法が記載されている。しかしながら、この方法では、メタロセン錯体1モルに対して、2モルの割合の錫化合物を必要とし、メタロセン錯体の収率は、依然として不満足なものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、この技術分野において解決されるべき課題、すなわち本発明の目的は、実質的に（NMR測定精度）メソ形異性体を含まない、ラセミ性アンサーメタロセン錯体の選択的製造方法、および遷移金属ハロゲン化物に対して少量で反応させることができ、これにより上記錯体を製造し得る錫化合物を見出し、提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】しかるに、上述の課題ないし目的は、請求項(1)の製造方法、同(5)の錫化合物および同(9)の錫化合物製造方法により解決ないし達成され得ることが本発明者らにより見出された。

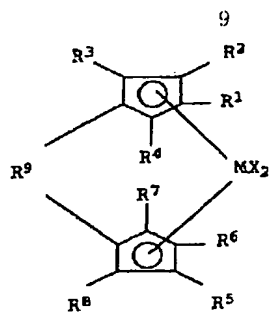
【0008】アンサーメタロセン錯体に関連する、「メソ形」、「ラセミ性(形)」、「エナンチオ選択(反応)」などの語は周知であり、また、例えばラインゴルトらの「オルガノメタリックス」11 (1992) 1869-1876における報文において定義されている。

【0009】なお、本明細書において、「実質的にメソ形異性体を含まない」と称するのは、化合物の少なくとも90%がラセミ体であることを意味する。

【0010】本発明方法により得られるラセミ性アンサーメタロセン錯体は下式Iで表わされる。

【0011】

【化14】



I

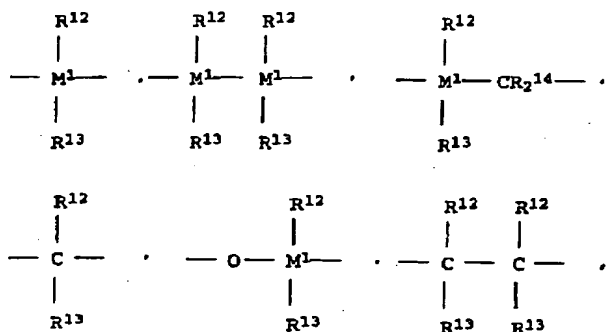
ただし、式中のMは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルを意味し、Xは、弗素、塩素、臭素、沃素、水素、 C_1-C_{10} アルキル、 C_6-C_{15} アリールまたは $-OR^{10}$ を意味し、上記 R^{10} は、 C_1-C_{10} アルキル、 C_6-C_{15} アリール、それぞれアルキル基部分に1から10個の、アリール基部分に

10

*分に6から20個の炭素原子を有する、アルキルアリール、アリールアルキル、フルオロアルキルまたはフルオロアリールであり、式中の R^1 から R^8 は、水素、 C_1-C_{10} アルキル、5から7員のシクロアルキル（置換基として C_1-C_{10} アルキルを持ってもよい）、 C_6-C_{15} アリールもしくはアリールアルキルまたは $S_i(R^{11})_3$ を意味するが、これらの隣接する2個の基が合体して炭素原子数4から15の環式基を形成してもよく、上記 R^{11} は、 C_1-C_{10} アルキル、 C_6-C_{15} アリールまたは C_3-C_{10} シクロアルキルであり、式中の R^9 は、

【0012】

【化15】



= BR^{12} , = AlR^{12} , = $-Ge-$, = $-Sn-$, = $-O-$, = $-S-$, = SO_2 , = SO_2 , = NR^{12} , = CO , = PR^{12} 又は = $P(O)R^{12}$

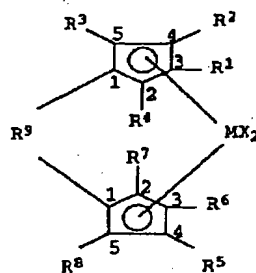
を意味し、上記 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、 C_1-C_{10} アルキル基、 C_1-C_{10} フルオロアルキル基、 C_6-C_{10} フルオロアリール基、 C_6-C_{10} アリール基、 C_1-C_{10} アルコキシ基、 C_2-C_{10} アルケニル基、 C_7-C_{40} アリールアルキル基、 C_8-C_{40} アリールアルケニル基または C_7-C_{40} アルキルアリール基を意味するが、 R^{12} と R^{13} または R^{12} と R^{14} が、それぞれこれらを結合している酸素と共に環を形成してもよく、上記 M^1 は、珪素またはゲルマニウムである。

30

【0015】ことに好ましいのは、両シクロペンタジエニル環の各2-および4-位において置換されている場合、すなわち、式中の R^4 と R^2 および R^7 と R^5 が、水素以外、ことにメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 t -ブチルまたはフェニルを意味する場合の、ラセミ性アンサーメタロセン錯体Iである。シクロペンタジエニル配位子の環位置番号を念のために下記式Iaに記載する。

【0016】

【化16】



Ia

40

また、シリルブリッジされている場合、すなわち、式I中の R^9 が

【0017】

【化17】

【0013】ことに適当な式Iのアンサーメタロセン錯体は、Mがチタン、ジルコニウムまたはハフニウムを、Xが塩素または C_1-C_6 アルキルを意味し、 R^1 から R^8 が、水素、 C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_{12} アリールを意味するか、あるいはこれらの隣接する2個の基が、4から15、ことに8から12個の炭素原子を有する環を形成し、 M^1 が珪素を意味する場合の錯体Iである。

【0014】式I中の両シクロペンタジエニル環の2-位において置換されている場合、すなわち、式中の R^4 および R^7 が水素以外、ことにメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 t -ブチルまたはフェニルを意味する場合の、ラセミ性アンサーメタロセン錯体Iが好ましい。

[illegible]

ニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-*i*-
 ブロピル-4-ブチル-1-シクロペンタジエニル)
 ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス
 (2-*i*-ブロピル-4-*i*-ブロピル-1-シクロペ
 ンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシラ
 ンジイルビス (2-*i*-ブロピル-4-*i*-ブチル-1
 -シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジ
 メチルシランジイルビス (2-*i*-ブロピル-4-*t*-
 ブチル-1-シクロペンタジエニル) ジルコニウムジク
 ロリド、ジメチルシランジイルビス (2-*i*-ブロピル
 -4-トリメチルシリル-1-シクロペンタジエニル) 10
 ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス
 (2-*i*-ブロピル-4-フェニル-1-シクロペンタ
 ジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジ
 イルビス (2-*t*-ブチル-4-メチル-1-シクロペ
 ンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシラ
 ンジイルビス (2-*t*-ブチル-4-エチル-1-シク
 ロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチル
 シランジイルビス (2-*t*-ブチル-4-プロピル-1
 -シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジ
 メチルシランジイルビス (2-*t*-ブチル-4-ブチル
 -1-シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリ
 ド、ジメチルシランジイルビス (2-*t*-ブチル-4-
i-プロピル-1-シクロペンタジエニル) ジルコニウ
 ムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-*t*-ブ
 チル-4-*i*-ブチル-1-シクロペンタジエニル) ジル
 コニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-
t-ブチル-4-*t*-ブチル-1-シクロペンタジエ
 ニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイ
 ルビス (2-*t*-ブチル-4-トリメチルシリル-1-シ
 クロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチ
 ルシランジイルビス (2-*t*-ブチル-4-フェニル-
 1-シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、
 ジメチルシランジイルビス (2-トリメチルシリル-4
 -メチル-1-シクロペンタジエニル) ジルコニウムジ
 クロリド、ジメチルシランジイルビス (2-トリメチル
 シリル-4-エチル-1-シクロペンタジエニル) ジル
 コニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-
 トリメチルシリル-4-プロピル-1-シクロペンタジ
 エニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジ
 イルビス (2-トリメチルシリル-4-ブチル-1-シク
 ロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチル
 シランジイルビス (2-トリメチルシリル-4-*i*-ブ
 ロピル-1-シクロペンタジエニル) ジルコニウムジク
 ロリド、ジメチルシランジイルビス (2-トリメチルシ
 リル-4-*i*-ブチル-1-シクロペンタジエニル) ジル
 コニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-
 トリメチルシリル-4-*t*-ブチル-1-シクロペン
 タジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシラン
 ジイルビス (2-トリメチルシリル-4-トリメチルシ

リル-1-シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロ
 リド、ジメチルシランジイルビス (2-トリメチルシリ
 ル-4-フェニル-1-シクロペンタジエニル) ジルコ
 ニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-フ
 エニル-4-メチル-1-シクロペンタジエニル) ジル
 コニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-
 フェニル-4-エチル-1-シクロペンタジエニル) ジル
 コニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-
 フェニル-4-プロピル-1-シクロペンタジエニ
 ル) 20 ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビ
 ス (2-フェニル-4-ブチル-1-シクロペンタジエ
 ニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイ
 ルビス (2-フェニル-4-*i*-プロピル-1-シクロペ
 ンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシラ
 ンジイルビス (2-フェニル-4-*i*-ブチル-1-シ
 クロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチ
 ルシランジイルビス (2-フェニル-4-*t*-ブチル-
 1-シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、
 ジメチルシランジイルビス (2-フェニル-4-トリメ
 チルシリル-1-シクロペンタジエニル) ジルコニウム
 ジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-フェニル
 -4-フェニル-1-シクロペンタジエニル) ジルコニ
 ウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチ
 ル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチ
 ルシランジイルビス (2-エチル-1-インデニル) ジル
 コニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-
 プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリ
 ド、ジメチルシランジイルビス (2-ブチル-1-イン
 デニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジ
 イルビス (2-*i*-プロピル-1-インデニル) 30 ジルコニ
 ウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-*t*-
 ブチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジ
 メチルシランジイルビス (2-トリメチルシリル-1-
 インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシラ
 ンジイルビス (2-フェニル-1-インデニル) ジルコニ
 ウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチ
 ル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル) ジル
 コニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス
 (2-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-イン
 デニル) 40 ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジ
 イルビス (2-プロピル-4, 5, 6, 7-テトラヒド
 ロ-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチ
 ルシランジイルビス (2-ブチル-4, 5, 6, 7-テ
 トラヒドロ-1-インデニル) ジルコニウムジクロリ
 ド、ジメチルシランジイルビス (2-*i*-プロピル-
 4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル) ジル
 コニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-
t-ブチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-イン
 デニル) 50 ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジ
 イルビス (2-トリメチルシリル-4, 5, 6, 7-テト

40

[illegible]

40

[illegible]

40

[illegible]

0

[illegible]

50

ビス(2-トリメチルシリル-4-i-ブチル-1-シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-トリメチルシリル-4-t-ブチル-1-シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-トリメチルシリル-4-トリメチルシリル-1-シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-トリメチルシリル-4-フェニル-1-シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-フェニル-4-メチル-1-シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-フェニル-4-エチル-1-シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-フェニル-4-プロピル-1-シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-フェニル-4-i-ブチル-1-シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-フェニル-4-t-ブチル-1-シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-フェニル-4-トリメチルシリル-1-シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-エチル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-プロピル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-ブチル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-i-プロピル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-t-ブチル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-トリメチルシリル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-プロピル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-ブチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-i-プロピル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-t-ブチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-トリメ

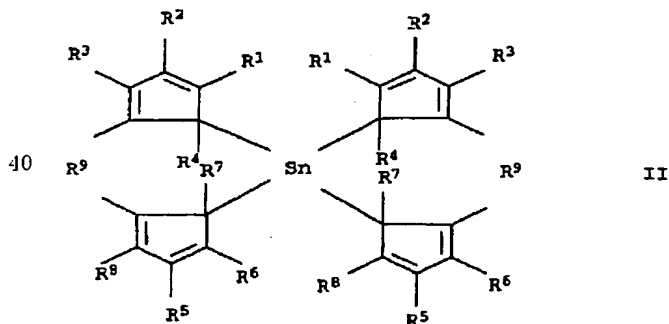
チルシリル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-イン
 デニル) ハフニウムジクロリドジメチルシランジイルビ
 ス (2-フェニル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1
 -インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシラン
 ジイルビス (2-メチル-4, 7-ジメチル-1-イン
 デニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイル
 ビス (2-エチル-4, 7-ジメチル-1-インデニ
 ル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス
 (2-プロピル-4, 7-ジメチル-1-インデニル)
 ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2
 -ブチル-4, 7-ジメチル-1-インデニル) ハフニ
 ウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-*i*-
 プロピル-4, 7-ジメチル-1-インデニル) ハフニ
 ウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-*t*-
 ブチル-4, 7-ジメチル-1-インデニル) ハフニウ
 ムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-トリメ
 チルシリル-4, 7-ジメチル-1-インデニル) ハフ
 ニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-フ
 エニル-4, 7-ジメチル-1-インデニル) ハフニウ
 ムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチル
 -4, 6-ジ-*i*-プロピル-1-インデニル) ハフニ
 ウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-エチ
 ル-4, 6-ジ-*i*-プロピル-1-インデニル) ハフ
 ニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-ブ
 ロピル-4, 6-ジ-*i*-プロピル-1-インデニル)
 ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2
 -ブチル-4, 6-ジ-*i*-プロピル-1-インデニ
 ル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス
 (2-*i*-プロピル-4, 6-ジ-*i*-プロピル-1-
 インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジ
 イルビス (2-*t*-ブチル-4, 6-ジ-*i*-プロピル
 -1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシ
 ランジイルビス (2-トリメチルシリル-4, 6-ジ-
i-プロピル-1-インデニル) ハフニウムジクロリ
 ド、ジメチルシランジイルビス (2-フェニル-4, 6
 -ジ-*i*-プロピル-1-インデニル) ハフニウムジク
 ロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチル-1-
 ベンズインデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシ
 ランジイルビス (2-エチル-1-ベンズインデニル)
 ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2
 -プロピル-1-ベンズインデニル) ハフニウムジクロ
 リド、ジメチルシランジイルビス (2-ブチル-1-ベ
 ンズインデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシ
 ランジイルビス (2-*i*-プロピル-1-ベンズインデニ
 ル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス
 (2-*t*-ブチル-1-ベンズインデニル) ハフニウム
 ジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-トリメチ
 ルシリル-1-ベンズインデニル) ハフニウムジクロリ
 ド、ジメチルシランジイルビス (2-フェニル-1-ベ
 ンズインデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシラ

ンジイルビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデ
 ニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビ
 ス (2-エチル-4-フェニル-1-インデニル) ハフ
 ニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-ブ
 ロピル-4-フェニル-1-インデニル) ハフニウムジク
 ロリド、ジメチルシランジイルビス (2-ブチル-4
 -フェニル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、
 ジメチルシランジイルビス (2-*i*-プロピル-4-フ
 エニル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメ
 チルシランジイルビス (2-*t*-ブチル-4-フェニル
 -1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシ
 ランジイルビス (2-トリメチルシリル-4-フェニル
 -1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシ
 ランジイルビス (2-フェニル-4-フェニル-1-イン
 デニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイ
 ルビス (2-メチル-4-ナフチル-1-インデニル)
 ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2
 -エチル-4-ナフチル-1-インデニル) ハフニウム
 ジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-プロピル
 -4-ナフチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリ
 ド、ジメチルシランジイルビス (2-ブチル-4-ナフ
 チル-1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチ
 ルシランジイルビス (2-*i*-プロピル-4-ナフチル
 -1-インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシ
 ランジイルビス (2-*t*-ブチル-4-ナフチル-1-
 インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジ
 イルビス (2-トリメチルシリル-4-ナフチル-1-
 インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシランジ
 イルビス (2-フェニル-4-ナフチル-1-インデニ
 ル) ハフニウムジクロリド、および上記と同様のフェニ
 ルシリレンでブリッジされた錯体。

【0021】本発明による新規の出発化合物は下式 I I
 により表わされる錯化合物である。

【0022】

【化18】

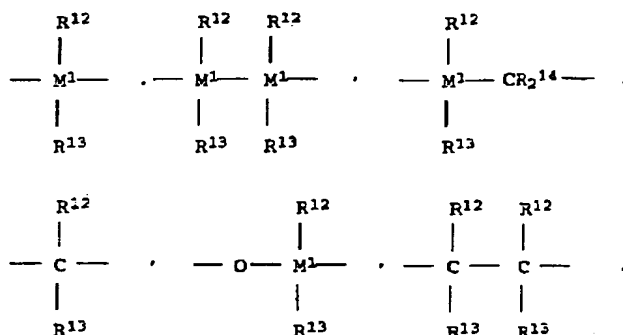


ただし、式中の R^1 から R^9 は、水素、 $C_1 - C_{10}$ アル
 キル、5から7員のシクロアルキル (置換基として C_1
 $- C_{10}$ アルキルを持っていなくてもよい)、 $C_6 - C_{16}$ アリ
 ールもしくはアリールアルキルまたは $Si(R^{11})_3$ を
 意味するが、これらの隣接する2個の基が合体して炭素

原子数4から15の環式基を形成してもよく、上記 R^{11} は、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリールまたは $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルであり、式中の R^9 は、

*【0023】

【化19】



$= BR^{12}, = AlR^{12}, -Ge-, -O-, -S-, = SO, = SO_2,$
 $= NR^{12}, = CO, = PR^{12}$ 又は $= P(O)R^{12}$

を意味し、上記 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 - C_{10}$ アルキル基、 $C_1 - C_{10}$ フルオロアルキル基、 $C_6 - C_{10}$ フルオロアリール基、 $C_6 - C_{10}$ アリール基、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ基、 $C_2 - C_{10}$ アルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル基または $C_7 - C_{40}$ アルキルアリール基を意味するが、 R^{12} と R^{13} または R^{12} と R^{14} が、それぞれこれらを結合している酸素と共に環を形成してもよく、上記 M^1 は、珪素またはゲルマニウムである。

【0024】この錫化合物ⅠⅠはラセミ形であるのが好ましい。ことに好ましいのは、相互に同じでも異なってもよい R^2 、 R^5 がそれぞれ $C_1 - C_{10}$ アルキル、5から7員のシクロアルキル（置換基として $C_1 - C_{10}$ アルキルを持っていたてもよい）、 $C_6 - C_{15}$ アリールもしくはアリールアルキルまたは $Si(R^{11})_3$ （この R^{11} は $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリールまたは $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルである）を意味する場合の錫化合物ⅠⅠである。

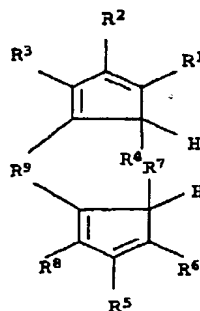
【0025】極めて好ましいのは、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^8 が水素を意味し、 R^2 、 R^5 が相互に同じであって、共にメチル、エチル、 n -プロピル、ことに t -プロピルを意味する場合の錫化合物ⅠⅠである。

【0026】本発明によるこの新規錫化合物は、一般的

に、下式ⅠⅠⅠ

【0027】

【化20】



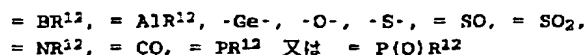
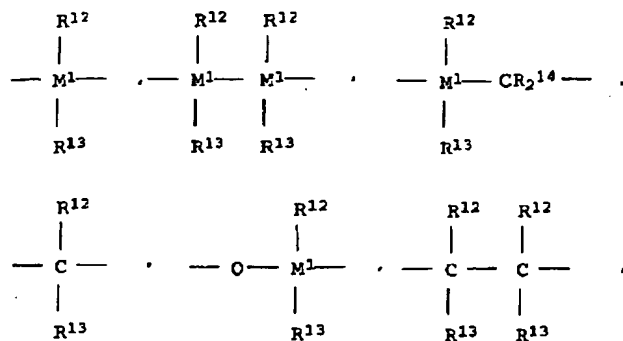
III

で表わされ、かつ式中の R^1 から R^8 が水素、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、5から7員のシクロアルキル（置換基として $C_1 - C_{10}$ アルキルを持っていたてもよい）、 $C_6 - C_{15}$ アリールもしくはアリールアルキルまたは Si

$(R^{11})_3$ を意味するが、これらの隣接する2個の基が合体して炭素原子数4から15の環式基を形成してもよく、上記 R^{11} が $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_6 - C_{15}$ アリールまたは $C_3 - C_{10}$ シクロアルキルであり、式中の R^9 が

【0028】

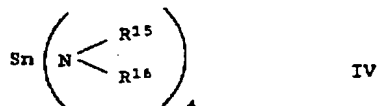
【化21】



を意味し、上記 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 - C_{10}$ アルキル基、 $C_1 - C_{10}$ フルオロアルキル基、 $C_6 - C_{10}$ フルオロアリール基、 $C_6 - C_{10}$ アリール基、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ基、 $C_2 - C_{10}$ アルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル基または $C_7 - C_{40}$ アルキルアリール基を意味するが、 R^{12} と R^{13} または R^{12} と R^{14} が、それぞれこれらを結合している酸素と共に環を形成してもよく、上記 M^1 が珪素またはゲルマニウムである場合の、シクロペンタジエン誘導体 III を、下式 IV

【 0 0 2 9 】

【化 2 2】



で表わされ、かつ式中の R^{15} 、 R^{16} が、相互に同じでも異なってもよく、それぞれ $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_3 - C_{10}$ シクロアルキル、 $C_1 - C_{10}$ フルオロアルキル、 $C_6 - C_{10}$ フルオロアリール、 $C_6 - C_{10}$ アリール、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルキルまたは $C_7 - C_{40}$ アルキルアリールを意味する場合の錫テトラアミドと反応させることにより得られる。

【0030】この反応は、通常、有機溶媒、ことにジエチルエーテル、テトラヒドロフランのようなエーテル中において、 -78°C から 100°C 、ことに 0°C から 60°C の温度で行なわれる。化合物ⅠⅠⅠの錫テトラアミドⅣ 40に対するモル割合は、通常3：1から1：3、ことに2：1である。

【0031】實質的にメソ形を含まないラセミ性アンサーメタロセンⅠの合成は、一般的に上述した錫化合物ⅠⅠを、金属、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、ことにジルコニウムのハロゲン化物、例えばフ化物、臭化物、沃化物、ことに塩化物と反応させることにより行なわれるが、ことに適当な方法においては、金属ハロゲン化物、ことに塩化物は、有機溶媒、ことに芳香族もしくは脂肪族炭化水素、また 50

はエーテル、例えばトルエン、ヘプタンまたはテトラヒドロフラン中に懸濁させ、これに、錫化合物ⅠⅠを、ことに上記溶媒に溶解させて、 -78 から $+150^{\circ}\text{C}$ 、ことに 0 から 100°C で添加する。遷移金属ハロゲン化物対化合物ⅠⅠのモル割合は、 $3:1$ から $1:3$ 、好ましくは $2:1$ から $1:2$ 、ことに $2:1$ である。

【0032】本発明方法により「実質的にメソ形を含まない」ラセミ性アンサーメタロセン錯体Ⅰが得られる。メソ形、ラセミ形の分析は、¹H-および/または¹³C-NMRにより分光学的に行なわれた。

【００３３】本発明方法により得られるラセミ性アンサーメタロセンⅠは、ことにオレフィン重合における触媒として、または触媒組成物の組成分として使用され得る。

【 0 0 3 4'】

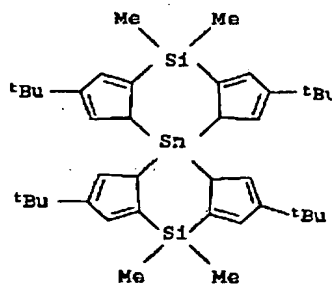
【实施例】

实施例 1

rac-4, 4'-スピロビス(8-シラー-4-スタン
ナーインダセン)の合成方法

【 0 0 3 5 】

【化 2 3】



1. 0mlのSn (NMe₂)₄ (6ミリモル) を50 mlのエーテルに溶解させ、このテトラキス(ジメチルアミノ)錫エーテル溶液を、3.3gのジメチルビス(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)シラン(11ミリモル)と、100mlのエーテルから成る溶液中に、30分間にわたって滴下、添加した。攪拌の間に溶液は黄金色を呈し、反応混合物からジメチルアミンが放散した。反応混合物の攪拌を1夜継続し、次いで、室温において減圧下に溶媒量を80ml減少させた。さら

に、テトラキス（ジメチルアミノ）錫がNMR分光分析によりもはや認められなくなるまで、撹拌を継続した。次いで、溶媒を完全に除去し、残渣をペンタンと混合した。rac-4, 4'-スピロビス（8-シラー4-スタンナーインダセン）から成る淡黄色沈殿物が形成された。この沈殿物を溶液から濾別し、少量の冷ペンタンで洗浄した。この溶液の蒸散処理により、さらに晶出*

表（実施例1）スピロ化合物のデータ

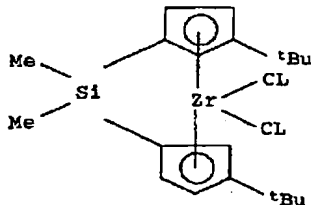
H-NMR: CDCl ₃ , 内標準 : CHCl ₃ (7.24 ppm), 298 K, 600 MHz			
化学シフト δ (ppm)	多重度	H原子数	帰属
7.04	s	4	環 H(1), sp ² , ¹ H-Sn カップリング定数 : 17 Hz
6.12	s	4	環 H(3), sp ² , ¹ H-Sn カップリング定数 : 9 Hz
3.50	s	4	環 H(3a), sp ³ , ¹ H-Sn カップリング定数 : 103 Hz
1.23	s	4	CMe ₃
0.37	s	12	CH ₃ -Si
¹³ C-NMR: CDCl ₃ , 内標準 : CDCl ₃ (77 ppm), 298 K, 150 MHz			
化学シフト δ (ppm)	CH原子数	帰属	
154.2	4	環 C(2), sp ²	
145.2	4	環 C(7a), sp ²	
137.4	4	環 C(1), sp ²	
126.6	4	環 C(3), sp ²	
58.9	4	帰属 C(3a), sp ³	¹ J(Sn- ¹³ C) カップリング定数 : 90 Hz
32.1	4	CMe ₃	
31.0	12	CMe ₃	
-2.2	4	Si-CH ₃	

実施例2

rac-ジメチルシランジイルビス（3-tert-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドの製造方法

【0038】

【化24】



0.4 g の ZrCl₄ (1.72 ミリモル) を 200 ml のトルエンに溶解させ、これに、撹拌しながら、25×40

*させた。エーテルから再結晶させることにより、X線分析に適する結晶が得られた。

【0036】

分子量 (C₄₀H₆₀Si₂Sn) 715.8 g/モル

収量 2.91 g (4.1 ミリモル) 74%

【0037】

【表1】

※0 ml のトルエン中、0.62 g の rac-4, 4'-スピロビス（8-シラー4-スタンナーインダセン）

(0.86 ミリモル) の溶液を滴下、添加した。この濃黄色溶液を1夜撹拌し、次いで減圧下に溶媒を除去し、これに代えてペンタン200 ml を添加した。この溶液から存在するすべての不溶解残渣を濾別し、溶媒を再び室温で蒸散除去した。これと同時に、形成された四塩化錫を除去して、純粋な rac-ジルコノセンが得られた。

【0039】分子量 (C₂₀H₃₀Cl₂SiZr) 460.7 g/モル

収量 0.64 g (1.39 ミリモル)、(ZrCl₄) に対して80%)。

フロントページの続き

(72)発明者 ハンスーヘルバルト、プリンツィンガー
スイス、8274、テゲルスヴィレン、ウンテ
ルドルフシュトラッセ、17

(72)発明者 フランク、シャパー
ドイツ、78462、コンスタンツ、グリーセ
クシュトラッセ、23